

FLUORESCENT SUBSTANCE

Patent number: JP3070790
Publication date: 1991-03-26
Inventor: TAKAHASHI KENKICHI
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO
Classification:
- International: C08G64/06; C08G64/10; C08G65/40; C09K11/06;
C08G64/00; C08G65/00; C09K11/06; (IPC1-7):
C08G64/06; C08G64/10; C08G65/40; C09K11/06
- european:
Application number: JP19890206917 19890811
Priority number(s): JP19890206917 19890811

Report a data error here

Abstract of JP3070790

PURPOSE: To obtain the title fluorescent substance suitable for optical material, decorative material of display, night traffic-control sign material, decorative material, ultraviolet light absorbing material or agricultural material, emitting fluorescence by ultraviolet light irradiation, having excellent heat resistance free from bleeding, comprising a specific polyether-based polymer. CONSTITUTION: The objective fluorescent substance comprising a polyether-based polymer having a repeating unit shown by formula I [R is 1-10C alkyl (including alkyl replaced with halogen or OH), 6-12C aromatic group (including aromatic group replaced with halogen or 1-4C alkyl) or 3-8C cycloaliphatic group; X is H, halogen, 1-10C alkyl (including alkyl replaced with OH), 6-10C aromatic group (including aromatic group replaced with halogen or 1-4C alkyl), 3-8C cycloaliphatic; Y is CH₂, group shown by formula II to formula V or CO; (m) and (n) are 0-4 integer].

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-70790

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月26日

C 09 K 11/06
C 08 G 64/06
64/10
65/40NPT
NQA
NQWZ 7043-4H
8933-4J
8933-4J
6917-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 蛍光体

⑮ 特 願 平1-206917

⑯ 出 願 平1(1989)8月11日

⑰ 発 明 者 高 橋 堅 吉 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑱ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 穂高 哲夫

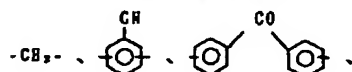
明 細 書

1. 発明の名称

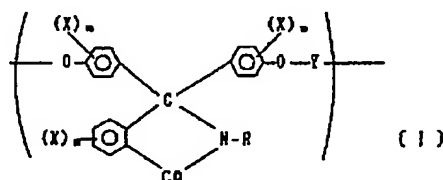
蛍光体

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する重合体からなる蛍光体 (式中、R は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (ハロゲン原子又は水酸基で置換されているものも含む)、炭素数 6 ~ 12 の芳香族基 (ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されているものも含む) 又は炭素数 3 ~ 8 の環状脂肪族基であり、X は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (水酸基で置換されているものも含む)、炭素数 6 ~ 10 の芳香族基 (ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されているものも含む) 又は炭素数 3 ~ 8 の環状脂肪族基であり、Y は



$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ 、 $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---}$ 、 $-\text{CO}-$ であり、m 及び n はそれぞれ 0 ~ 4 の整数である。)



3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光学材料、表示装飾材料、夜間標識材料、装飾材料、紫外線吸収材料、農業用資材などに用いられる耐熱性に優れ、ブリードすることがない蛍光体に関する。

(従来技術)

従来の蛍光体としては、低分子有機蛍光体を樹脂にブレンドした蛍光性樹脂組成物からなる蛍光体が知られている。また、樹脂をフルオレセイン

特開平3-70790 (2)

ヤローダミンB等の低分子有機蛍光染料を用いて染色し、得られた樹脂を粉砕し、粉砕物を樹脂にブレンドして得られる蛍光体がある。

しかし、これらの蛍光体では製造工程が煩雑であったり、低分子蛍光体のブリードによる離脱が起こる等の欠点を有する。

特開昭49-62589号公報にはビニル系重合体に側鎖としてアミド結合を介してビニルフルオレセイン残基を導入した高分子蛍光体が提案されている。しかし、この蛍光体の製造は工程が煩雑であり、この蛍光体は耐熱性が低い。

〔発明が解決しようとする課題〕

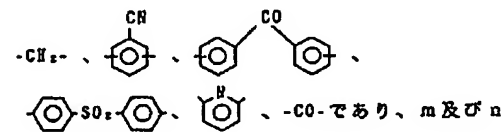
本発明は、前記事情に基づいてなされたものであり、耐熱性に優れ、ブリードが無く、紫外線照射により蛍光を発する蛍光体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

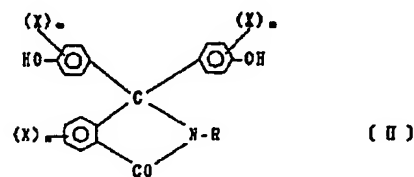
本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研

究を重ねた結果、特定な二価フェノールを原料として得られた蛍光体が耐熱性に優れ、ブリードが無いことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体からなる蛍光体(式中、Rは炭素数1~10のアルキル基(ハロゲン原子又は水酸基で置換されているものも含む)、炭素数6~12の芳香族基(ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基で置換されているものも含む)又は炭素数3~8の環状脂肪族基であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基(水酸基で置換されているものも含む)、炭素数6~10の芳香族基(ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基で置換されているものも含む)又は炭素数3~8の環状脂肪族基であり、Yは



本発明で用いられる二価フェノールとしては、下記一般式(II)で表される構造を有する二価フェノールが必須であるが、他の二価フェノールとの併用も可能である。ここで式(II)中、R、X、m及びnは式(1)に記載したものと同じである。



重合体中の他の二価フェノール単位の割合は、上記一般式(II)で表される構造を有する二価フェノールに対して0~90モル%とするのが好ましい。

上記一般式(II)で表される構造を有する二価フェノールの具体例としては、例えば2-メチル-3,3'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタリイミジン、2-エチル-3,3'-ビス(p-ヒ

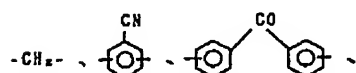
本発明の蛍光体は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体からなるが、この重合体は、耐熱性の点から、通常ジクロロメタンを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の25℃における還元粘度が0.2dl/g以上であることが好ましい。

この重合体は例えば、二価フェノールとジハロゲン化物からなるモノマーを、好ましくは溶媒中、アルカリ金属化合物の存在下で反応させ、次いで重合反応させた後、貧溶媒に再沈し、後処理して乾燥させることにより好適に得ることができる。

特開平3-70790 (3)

ドロキシフェニル)フタルイミジン、2-プロピル-3, 9-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-ブチル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-シクロヘキシル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3, 3-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3, 3-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3, 3-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-イソプロピル)フタルイミジンなどが挙げられる。

併用可能な他の二価フェノールの具体例としては、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。



であるポリエーテル系重合体の場合には、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド等が用いられる。これらの溶媒には、水との共沸溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素を混合して使用することができる。特にトルエンが好ましく用いられる。また、前記一般式(1)におけるYが-CO-であるポリカーボネート系重合体の場合には、塩化メチレンが好ましい。

また、アルカリ金属化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩などが用いられる。

本発明で用いられるジハロゲン化物としては、上記二価フェノールのアルカリ金属塩と反応するものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、2, 6-ジクロロピリジン、2, 6-ジフルオロピリジン等の2, 6-ジハロゲノピリジン、塩化メチレン、臭化メチレン等のメチレンジハライド、2, 4-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル等のジハロゲノベンゾニトリル、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン等のジハロゲノジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等の4, 4'-ジハロゲノベンゾフェノン、ホスゲンなどが好適に用いられる。

反応には2種以上の二価フェノール又は2種以上のジハロゲン化物を混合して用いてもよい。

また、本発明において用いられる溶媒としては、上記モノマーを溶解すればよく特に限定されない。例えば、前記一般式(1)におけるYが

本発明の蛍光体は通常以下の方法で好適に得られる。

上記ポリエーテル系重合体の場合には、先ず、前記二価フェノール、ジハロゲン化物、アルカリ金属化合物及び溶媒を混合し、トルエン等を添加した後昇温し、反応させる。この場合、二価フェノールに対するジハロゲン化物のモル比は好ましくは、0.9~1.1とする。ただし、前記一般式(1)におけるYが-CH2-の場合には、モル比を0.9~2.5とすることが好ましい。モル比がこの範囲外となると高分子量化が困難となることがある。また、二価フェノールに対するアルカリ金属化合物のモル比は好ましくは1.0~2.5とする。アルカリ金属化合物が過剰であるとポリマーの分解などの副反応が起こることがある。さらに反応物の溶媒に対する濃度は0.1~2.0モル/lとすることが好ましい。反応温度は、通常150~250℃、好ましくは190~210℃の範囲で、通常0.1~2.4時間、好ましくは0.5~3時間行われる。

特開平3-70790(4)

次いで、トルエン等の水との共沸溶媒と、水等を留去した後、通常150～250℃、好ましくは190～210℃で、通常0.5～10時間、好ましくは1～6時間重合反応を行う。

これらの反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、又反応圧力については特に制限がなく、減圧、大気圧、加圧のいずれでもよいが、通常大気圧下で行われる。

分子量の調節は、例えばフェノール、*p*-tertブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール等の分子重量調節剤を使用したり、ジハロゲン化合物と二価フェノールのモル比、反応時間、反応温度を制御して行われる。

上記の反応及び重合反応は、前記一般式(I)におけるYが-CH₂-の場合、すなわちジハロゲン化合物としてメチレンハライドを用いる場合は、二価フェノールとメチレンジハライドと溶媒とを同時に混合して加熱重合させる方法で行ってもよい。また、アルカリ金属化合物と二価フェノールとを予め溶媒に混合加熱し、アルカリ塩を生成させた

後、メチレンジハライドを添加して反応させる方法で行ってもよい。

また、ポリカーボネート系重合体の場合は二価フェノールとホスゲン等のカーボネート形成化合物を用いて、公知のポリカーボネートの合成反応により得ることができる。

生成した重合体は、貧溶媒に再沈後、濾過し、洗浄等の後処理をし、乾燥して回収することが好ましい。

更に、得られた重合体を用いて、キャスト法、スプレー法、はけ塗り法、コーティング法(溶液法)、押出法(プレス法)、圧延法(溶融法)等によりフィルムに成形するか、射出成形法、押出成形法等により成形体に成形するか又は湿式紡糸法、乾式紡糸法、湿式乾式紡糸法、溶融紡糸法等により繊維等に成形して用いることが好ましい。

このようにして得られた成形体は、紫外線照射により蛍光を発生し、耐熱性に優れ、従来の低分子蛍光体ブレンド組成物に対してブリードが無い蛍光体である。

〔実施例〕

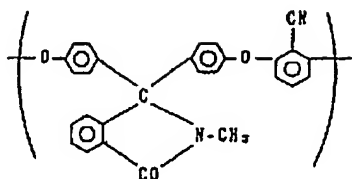
以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

トルエンを精製したディーンスタルクトラップ、攪拌装置及びアルゴンガス吹き込み管を備えた反応器に2-メチル-3,3-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン10.0g(30ミリモル)と2,6-ジクロロベンゾニトリル5.24g(30ミリモル)、炭酸ナトリウム6.72g(63ミリモル)及びN-メチルピロリドン50mlを投入し、これらを室温においてアルゴンガスを流通させながら溶解させた。次いで、反応器をオイルバスに入れて195℃まで50分かけて昇温して反応させた後で、少量のトルエンを加えて1時間還流させ、トルエンと反応水を除去したのち、200℃において3時間重合反応させた。重合反応終了後、生成物を室温まで冷却してN-メ

チルピロリドンで希釈した溶液を大量のメタノールに再沈した。沈降物を濾別後、シュウ酸水溶液で洗浄し、さらに熱水で中性になるまで洗浄した。得られた重合体の粉末の量は12.5gで、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.2g/dlの溶液の還元粘度は0.75dl/gであった。紫外吸収スペクトル(IR)は2250cm⁻¹(ニトリル)、1690cm⁻¹(アミド)、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)δppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、2.9(s, 3H)、6.5～7.9(m, 15H)であった。これらのことから、次の繰返し単位からなることが判明した。また、この重合体のガラス転移点(Tg)を示差走査熱量測定法で測定したところ275℃であり、昇温速度20℃/minでの空気中での5%重量減少温度(Td)は489℃であった。このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320～400nmの紫外線を照射したところ、

青色の蛍光を発した。

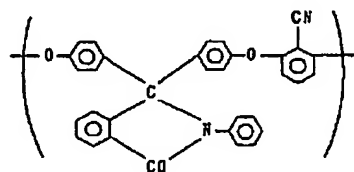


実施例 2

実施例 1 で 2-メチル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) フタルイミジン 10 g を 2-フェニル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) フタルイミジン 11.8 g に代えた他は実施例 1 と同様にして重合体 14.4 g を得た。この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.83 dl/g、272℃、532℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 2250 cm⁻¹ (ニトリル)、1700 cm⁻¹ (アミド)、1600 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1240 cm⁻¹ (エーテル)

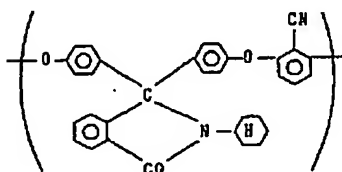
フェニル) フタルイミジン 12.0 g に代えた他は実施例 1 と同様にして重合体 14.6 g を得た。この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.88 dl/g、295℃、495℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 2850~3050 cm⁻¹ (メチレン)、2250 cm⁻¹ (ニトリル)、1690 cm⁻¹ (アミド)、1590 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1240 cm⁻¹ (エーテル) に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS) 基準) は、6.5~7.9 (m, 15H)、1.1~3.1 (m, 11H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS) 基準) は、6.4~8.1 (m, 20H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 3

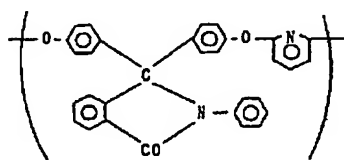
実施例 1 で 2-メチル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) フタルイミジン 10 g を 2-シクロヘキシル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシ



実施例 4

実施例 2 で 2, 6-ジクロロベンゾニトリル 5.24 g に代えて 2, 6-ジクロロピリジン 4.51 g を用いた他は実施例 2 と同様にして重合体 11.3 g を得た。この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.20 dl/g、220.2℃、490.6℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 1700 cm⁻¹ (アミド)、1600 cm⁻¹、1505 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1425 cm⁻¹ (ピリジン環)、1220 cm⁻¹ (エーテル) に吸収が見られた。C、H、N の元素分析値は、C: 78.5%、H: 5.3%、N: 6.1% (計算値); C: 79.4%、H: 4.3%、

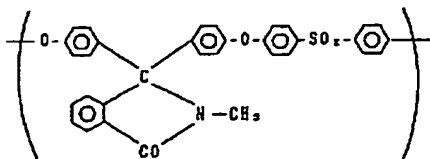
N: 6.0%) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 5

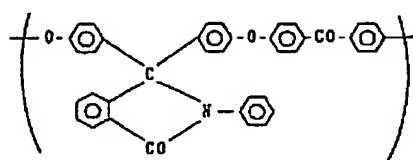
実施例 2 で 2, 6-ジクロロベンゾニトリル 5.24 g に代えて 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 6.65 g を用いた他は実施例 2 と同様にして重合体 18.5 g を得た。この重合体の還元粘度、Tg、Td はそれぞれ 0.83 dl/g、236℃、506℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR)

ルホン 8.75 g を用いた他は実施例 1 と同様にして重合体 15.5 g を得た。この重合体の還元粘度、Tg、Td はそれぞれ 0.70 dl/g、279℃、489℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 1695 cm⁻¹ (アミド)、1590 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1320 cm⁻¹、1160 cm⁻¹ (スルホン)、1240 cm⁻¹ (エーテル) に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS) 基準) は、2.9 (s, 3H)、6.9~8 (m, 2.0H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーの粉末に、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



特開平3-70790 (6)

は 1710 cm⁻¹ (カルボニル)、1660 cm⁻¹ (アミド)、1600 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1240 cm⁻¹ (エーテル) に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS) 基準) は、6.9~8.1 (m, 2.5H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーを 370℃ で溶融プレス成形したフィルムに、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



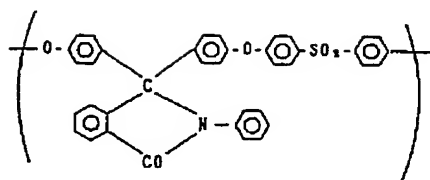
実施例 6

実施例 1 で 2, 6-ジクロロベンゾニトリル 5.24 g に代えて 4, 4'-ジクロロジフェニルス

実施例 7

実施例 2 で 2, 6-ジクロロベンゾニトリル 5.24 g に代えて 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン 8.75 g を用いた他は実施例 1 と同様にして重合体 17.6 g を得た。この重合体の還元粘度、Tg、Td はそれぞれ 0.55 dl/g、272℃、501℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 1700 cm⁻¹ (アミド)、1590 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1320 cm⁻¹、1160 cm⁻¹ (スルホン)、1240 cm⁻¹ (エーテル) に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS) 基準) は、6.9~8 (m, 2.5H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

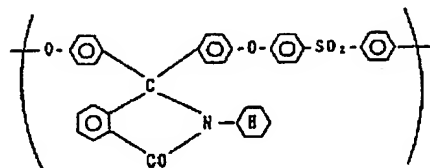
特開平3-70790(7)



実施例 8

実施例 3 で 2, 6-ジクロロベンゾニトリル 5.24 g に代えて 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン 8.75 g を用いた他は実施例 3 と同様にして重合体 19.0 g を得た。この重合体の還元粘度、Tg、Td はそれぞれ 0.80 dl/g、287℃、400℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 2850~3050 cm⁻¹ (メチレン)、1695 cm⁻¹ (アミド)、1595 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、1320 cm⁻¹、1160 cm⁻¹ (スルホン)、1240 cm⁻¹ (エーテル) に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS

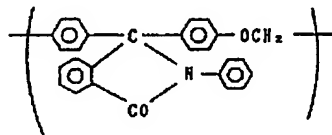
S) 基準) は、2.9 (s, 3H)、6.9~8 (m, 20H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 9

攪拌装置、冷却器、アルゴンガス吹込管を備えた反応器に 2-フェニル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) フタルイミジン 11.9 g (0.03 モル)、水酸化ナトリウム 2.9 g (0.073 モル)、塩化メチレン 3.9 g (0.045 モル) 及び 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 50

ml を入れ、攪拌下に 70℃ で 5 時間重合させた。反応終了後、生成物を冷却して塩化メチレン 200 ml で希釈し、0.01 規定塩酸で洗浄の後、メタノール中に注入してポリホルマール樹脂を析出回収した。更に、得られたポリホルマールをミキサーを用いて数回粉砕水洗した。得られたポリホルマール樹脂の収量は 9.6 g であり、このものの還元粘度、Tg はそれぞれ 0.82 dl/g、215℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) は 1700 cm⁻¹ (アミド)、1600 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ (ベンゼン環)、2900~3100 cm⁻¹ (メチレン) に吸収が見られた。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) δ ppm (テトラメチルシラン (TMS) 基準) は、5.7 (s, 2H)、6.9~7.9 (m, 12H) であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーを 350℃ に加熱溶融し、直径 1 mm のオリフィスより押し出し巻き取った。この無色透明なファイバーに 320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

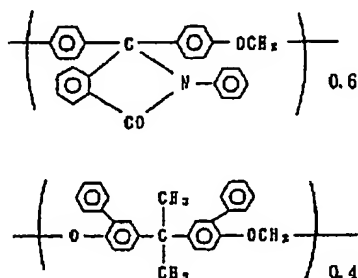


実施例 10

実施例 9 で 2-フェニル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) フタルイミジン 11.9 g に代えて 2-フェニル-3, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) フタルイミジン 4.76 g と 2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン 6.90 g を用いた他は実施例 9 と同様にして重合体 10.9 g を得た。この重合体の還元粘度、Tg はそれぞれ 0.89 dl/g、148℃ であった。赤外吸収スペクトル (IR) とプロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) の測定結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。この重合体を 350℃ に加熱溶融し、直径 1 mm のオリフィスより押し出し巻き取った。この無色透

特開平3-70730 (8)

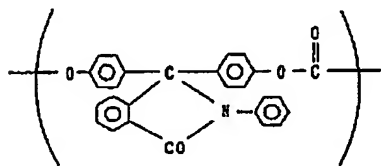
明なファイバーに320~400nmの紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 11

2-フェニル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン121gを2規定濃度の水酸化カリウム水溶液480mlに溶解し、塩化メチレン250mlを加えて激しく攪拌しながらホスゲンガスを1ℓ/minの割合で吹き込んだ。pH

重合体は下記の繰り返し単位を有するポリカーボネートであることが認められた。このポリカーボネートの塩化メチレン溶液から得た無色透明なキャストフィルムに、波長320~400nmの紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

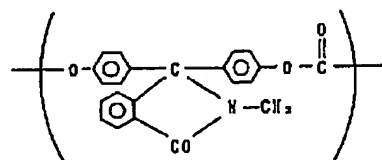


実施例 12

実施例 11 で用いた2-フェニル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン121gに代えて2-メチル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン127gを用いた他は実施例 11 と同様にして重合体130gを得た。この重合体の還元粘度は0.58dl/gであり、この重合体は次の構造を有することが判

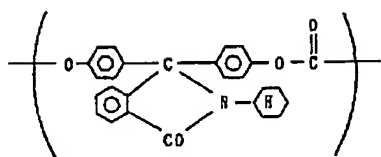
明した。このポリカーボネートの無色透明なキャストフィルムに、320~400nmの紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

が10になった時点でホスゲンガスの供給を止め、静置して、クロロホルム基末端を有する重合度2~10のオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。この操作を繰り返して得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液250mlを塩化メチレン150mlで希釈し、これに2-フェニル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン30.0gを23規定の水酸化カリウム水溶液150mlに溶解した水溶液と、分子量調節剤としてp-tert-ブチルフェノール0.5g、触媒としてトリエチルアミン0.14mlを加えて、室温において激しく攪拌しながら1時間反応させた。反応終了後、生成物を塩化メチレン1ℓで希釈したのち、水1.5ℓ、水0.5ℓ、0.01規定濃度の塩酸0.5ℓ、水0.5ℓ、水0.5ℓの順に洗浄してメタノール2ℓ中に注入して重合体を析出させて回収し、152gの重合体を得た。ここで得られた重合体の還元粘度は0.55dl/gであった。また、赤外吸収スペクトル(IR)とプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)の測定結果より、この



実施例 13

実施例 11 で用いた2-フェニル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン121gに代えて2-シクロヘキシル-3, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン153gを用いた他は実施例 9 と同様にして重合体154gを得た。この重合体の還元粘度は0.5dl/gであり、この重合体は次の構造を有することが判明した。このポリカーボネートの無色透明なキャストフィルムに、320~400nmの紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

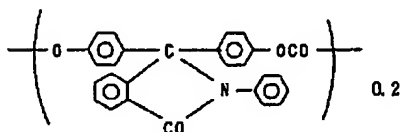
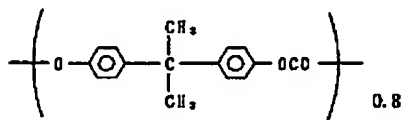


実施例 14

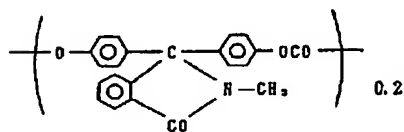
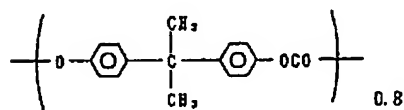
モノマーとして 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 70.0 g (0.31 モル) を 2.0 規定の水酸化カリウム水溶液 480 ml に溶解し、塩化メチレン 250 ml を加え、激しく攪拌しながらホスゲンガスを 1 l/min の割合で吹き込んだ。pH が 10 になった時点でホスゲンガスの供給を止め、静置し、クロロホルム末端を有する重合度 2~10 のオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。この操作を繰り返して得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液 250 ml を塩化メチレン 150 ml で希釈し、新たに 2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0 g (76.3 ミリモル) を 2.5 規定の水酸化カ

特開平3-70730 (9)

リウム水溶液 150 ml に溶解した水溶液、p-tert-ブチルフェノール 0.5 g、トリエチルアミン 0.14 ml を加え、室温で激しく攪拌し、1 時間反応させた。反応終了後、生成物を塩化メチレン 1 l で希釈し、水 1.5 l、水 0.5 l、0.01 規定濃度の塩酸 0.5 l、水 0.5 l、水 0.5 l の順に洗浄してメタノール 2 l 中に注入して重合体を析出させて回収し、104 g の重合体を得た。ここで得られた重合体の還元粘度は 0.62 dl/g であった。また、赤外吸収スペクトル (IR) とプロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) の測定結果より、この重合体は下記の繰り返し単位を有することが認められた。この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに波長 320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



が判明した。この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに 320~400 nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 15

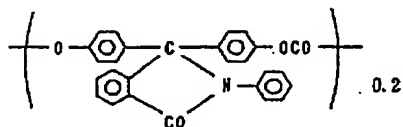
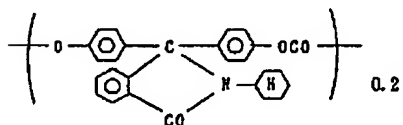
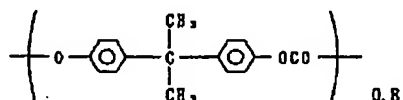
実施例 14 で用いた 2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0 g に代えて 2-メチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 25.2 g を用いた場合は実施例 14 と同様にして重合体 10.0 g を得た。この重合体の還元粘度は 0.58 dl/g であった。NMR 分析、赤外吸収スペクトル分析の結果より、この重合体は次の構造を有すること

実施例 16

実施例 14 で用いた 2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0 g に代えて 2-シクロヘキサノン-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 3

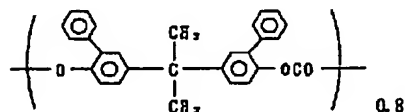
特開平3-70790 (10)

0.5 gを用いた他は実施例14と同様にして重合体104 gを得た。この重合体の還元粘度は0.60 dl/gであった。NMR分析、赤外吸収スペクトル分析の結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに、320~400 nmの紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例17

実施例14で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70.0 gに代えて2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン117 gを用いた他は実施例14と同様にして重合体149 gを得た。この重合体の還元粘度は0.57 dl/gであった。NMR分析、赤外吸収スペクトル分析の結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに、320~400 nmの紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



【発明の効果】

本発明により耐熱性に優れ、従来の低分子蛍光体ブレンド組成物に対してブリードが無く、紫外線照射により蛍光を発する蛍光体を得ることができる。

出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 穂高哲夫